

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-89592
(P2001-89592A)

(43) 公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト [*] (参考) |
|-----------------------------|-------|--------------------------|------------------------|
| C 0 8 J 9/18 | C E V | C 0 8 J 9/18 | C E V 4 F 0 7 4 |
| C 0 8 L 27/06 | | C 0 8 L 27/06 | 4 J 0 0 2 |
| // (C 0 8 L 27/06 51:06) | | (C 0 8 L 27/06 51:06) | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平11-269069 | (71) 出願人 | 000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 |
| (22) 出願日 | 平成11年9月22日(1999.9.22) | (72) 発明者 | 砂川 武宜 兵庫県高砂市中筋2丁目10-9 |
| | | (72) 発明者 | 阪下 典子 兵庫県明石市西明石北町3丁目3-26-301 |
| | | (72) 発明者 | 佐藤 充毅 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 |
| | | (72) 発明者 | 角倉 護 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-2-31 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発泡性塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 塩化ビニル系樹脂の発泡倍率を大幅に向上させることができる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を得る。

【解決手段】 塩化ビニル系樹脂100部と、加工性改良剤としてメタクリル酸メチル50～100%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体0～50%からなる単量体混合物(a)50～99部を乳化重合して得られる(共)重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～50%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体50～100%からなる単量体混合物(b)50～1部を添加、重合して得られる重合体混合物である(メタ)アクリル酸エステル系共重合体0.5～30部、発泡剤として加熱することにより水蒸気を発生する物質0.5～30部と熱分解型発泡剤0～20部からなる組成物を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 塩化ビニル系樹脂100重量部と、(B) 加工性改良剤として、メタクリル酸メチル50～100重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体0～50重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%とからなる単量体混合物(a) 50～100重量部を乳化重合して得られる(共) 重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～50重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体50～100重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%とからなる単量体混合物(b) 0～50重量部を合計量が100重量部となるように添加、重合して得られる重合体混合物である(メタ) アクリル酸エステル系共重合体0.5～30重量部と、(C) 発泡剤として加熱することにより水蒸気を発生する物質0.5～30重量部と熱分解型発泡剤0～20重量部とからなる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】 加工性改良剤(B) が、メタクリル酸メチル50～100重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体0～50重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%とからなる単量体混合物(a) 50～100重量部を乳化重合して得られ、かつ該重合体0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.7以上である

(共) 重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～50重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体50～100重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%とからなる単量体混合物(b) 0～50重量部を合計量が100重量部となるように添加、重合して得られる重合体混合物で、該重合体混合物0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.5以上であることを特徴とする(メタ) アクリル酸エステル系共重合体である請求項1記載の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は発泡性塩化ビニル系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、加工性に優れ、物理特性に優れた高倍率の発泡成形体を与える発泡性塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 塩化ビニル系樹脂は、耐衝撃性や耐熱性などの物理的性質および耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの化学的性質に優れた成形体を与えるため、建材、そのほか種々の分野で広く使用されている。また近

年、塩化ビニル系樹脂を軽量化し、また成形品コストを低下させる手段として、発泡成形法が注目されており、市場からは塩化ビニル系樹脂の高倍率の成形体に対する要望が強い。前記塩化ビニル系樹脂の発泡成形においては、一般にメタクリル酸メチルを主成分とする加工性改良剤を発泡剤と組み合わせて使用する方法が知られている。

【0003】 前記発泡剤として、脂肪族炭化水素、脂肪族ハロゲン化炭化水素などの易揮発性有機溶剤系発泡剤を使用した場合、高倍率の発泡が可能であることが知られている。

【0004】 たとえば、特公昭60-10540号公報、特公昭58-40986号公報には、発泡剤としてブタン、ジクロロフルオロメタンなどの沸点90℃以下の有機溶剤を塩化ビニル系樹脂に含浸させる、あるいは押出加工中に押出機に直接注入させることにより、発泡成形体の発泡倍率は数十倍と高いものが得られることが記載されている。

【0005】 しかし、有機溶剤系発泡剤の使用は、加熱することにより水蒸気を発生する物質と比較して、成形を行なうに際して含浸、防爆などの設備が必要となるためコスト面において不利である。

【0006】 一方、発泡剤として熱分解型有機発泡剤、熱分解型無機発泡剤などの熱分解型発泡剤を使用した場合、現状では成形品の表面を均一にし、かつ発泡セルを均一微細に保たせようとする3～4倍程度以上に発泡倍率を上げることは困難である。

【0007】 たとえば、特公昭63-9540号公報には、メタクリル酸エステル系樹脂(重合度2千～3万、重量平均分子量20万～300万のポリメタクリル酸メチル)、およびアゾジカルボンアミドなどの熱分解型有機発泡剤と、重炭酸ナトリウムなどの熱分解型無機発泡剤、さらに炭酸カルシウムなどの充填剤を平均重合度500～800の塩化ビニル系樹脂に添加して得られる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物が記載されている。この発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を用いて成形した場合、均一微細な発泡セルを有し、表面性、表面硬度が優れた発泡成形体を得られることが記載されているが、発泡倍率は3～4倍程度である。

【0008】 また、特開平6-9813号公報には、メタクリル酸エステル系樹脂、および熱分解型発泡剤として10ミクロン以下の重炭酸塩を塩化ビニル系樹脂に添加して得られる発泡用塩化ビニル系樹脂組成物が記載されている。この発泡用塩化ビニル系樹脂組成物を用いて成形した場合、均一微細な発泡セルを有し、熱安定性と耐候性のよい発泡成形体を得られることが記載されているが、発泡倍率についてまでは詳述されていない。

【0009】 さらに、特開平9-151269号公報には、重量平均分子量450万～700万のポリメチルメタクリレート系樹脂、および熱分解型発泡剤を塩化ビニ

ル系樹脂に配合して得られる発泡用塩化ビニル系樹脂組成物が記載されている。この発泡用塩化ビニル系樹脂組成物を用いて成形した場合、均一な発泡セルを有し、樹脂分解が発生しない射出発泡成形体が得られることが記載されている。しかし、得られる発泡倍率は2～3倍程度である。

【0010】また、特開平7-278336号公報には、熱可塑性エラストマーに水を添加して発泡させることにより高倍率の発泡体得られることが記載されている。熱可塑性エラストマーとして塩化ビニルにNBRのようなゴム成分が共重合された樹脂を使用しており、通常の塩化ビニル樹脂は使用されていない。

【0011】また、特開平9-194620号公報には、熱可塑性樹脂に水を含有する物質を添加して得られる熱可塑性樹脂組成物にマイクロ波を照射することにより発泡成形体得られることが記載されているが、得られる発泡倍率は2～5倍程度である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発泡成形において有機溶剤系発泡剤を使用せず、加熱することにより水蒸気を発生する物質を使用する、または加熱することにより水蒸気を発生する物質と熱分解型発泡剤を併用することで、発泡倍率を大幅に向上させることができる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行なった結果、塩化ビニル系樹脂に特定の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体、および加熱することにより水蒸気を発生する物質、または加熱することにより水蒸気を発生する物質とともに熱分解型発泡剤を添加することにより、従来知られた組成物に比べて発泡倍率を大幅に向上させることができる組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち本発明は、(A)塩化ビニル系樹脂100重量部(以下、部という)、(B)加工性改良剤として、メタクリル酸メチル50～100重量%(以下、%という)とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体0～50%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20%とからなる単量体混合物(a)50～100部を乳化重合して得られる(共)重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～50%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体50～100%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20%とからなる単量体混合物(b)0～50部を合計量が100部となるように添加、重合して得られる重合体混合物である(メタ)アクリル酸エステル系共重合体0.5～30部および発泡剤として加熱することによ

り水蒸気を発生する物質0.5～30部と熱分解型発泡剤0～20部を含有してなる発泡性塩化ビニル系樹脂組成物(請求項1)、および加工性改良剤(B)が、メタクリル酸メチル50～100%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体0～50%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20%とからなる単量体混合物

(a)50～100部を乳化重合して得られ、かつ該重合体0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.7以上である(共)重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～50%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体50～100%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20%とからなる単量体混合物

(b)0～50部を合計量が100部となるように添加、重合して得られる重合体混合物で、該重合体混合物0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.5以上であることを特徴とする(メタ)アクリル酸エステル系共重合体である請求項1記載の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物(請求項2)に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の特徴は、メタクリル酸メチルを優位量含む単量体混合物(a)を乳化重合して得られる(共)重合体を1段目の成分とし、つづいてメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれた少なくとも1種の単量体を優位量含む単量体混合物(b)を添加・重合して得られる(共)重合体(以下、2段目重合体ともいう)からなり、とくにメタクリル酸メチルを優位量含む(共)重合体(以下、1段目重合体ともいう)0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.7以上であり、また2段重合体混合物0.1gを100mlのクロロホルムに溶解した溶液の30℃における比粘度が0.5以上である2段重合体混合物を塩化ビニル系樹脂用の加工性改良剤として用いることにある。前記2段重合体混合物を塩化ビニル系樹脂用加工性改良剤として用い、発泡剤として加熱することにより水蒸気を発生する物質または加熱することにより水蒸気を発生する物質と熱分解型発泡剤を用いることにより、塩化ビニル系樹脂が本来有する優れた物理的、化学的特性を損うことなく、発泡成形時の発泡倍率を向上させることができるという効果を、少量の添加によって顕著に発現させることができる。

【0016】本発明で使用される塩化ビニル系樹脂(A)としては、とくに限定はなく、従来から使用されている塩化ビニル系樹脂であれば使用することができるが、塩化ビニル単位80～100重量%(以下、%という)および塩化ビニルと共重合可能なその他の単量体

単位0~20%からなる(共)重合体であるのが好ましい。

【0017】前記塩化ビニルと共重合可能なそのほかの単量体としては、たとえば酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステル(たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチルなどの炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルなど)などがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】前記塩化ビニル系樹脂の平均重合度としては、特別な限定はないが、通常、400~800程度のもので用いられる。

【0019】このような塩化ビニル系樹脂としては、たとえばポリ塩化ビニル、塩化ビニル単量体単位80%以上および酢酸ビニル、プロピレン、スチレン、アクリル酸エステルからの単位20%以下からなる共重合体、後塩素化ポリ塩化ビニルなどがあげられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明で使用される加工性改良剤(B)は、単量体混合物(a)を乳化重合して得られた1段目重合体のラテックスの存在下で単量体混合物(b)を添加し、重合して得られる2段重合体混合物からなり、前記塩化ビニル系樹脂の優れた透明性などの性質を低下させることなしに、発泡性を向上させる目的で用いられる成分である。単量体混合物(a)は、メタクリル酸メチル50~100%、好ましくは60~90%、さらに好ましくは70~85%と、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれた単量体0~50%、好ましくは10~40%、さらに好ましくは15~30%と、これらと共重合可能なビニル系単量体0~20%、好ましくは0~10%、さらに好ましくは0~5%とからなる混合物である。単量体混合物(a)中のメタクリル酸メチルの割合が50%未満の場合には、透明性が低下する。また、前記メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれた単量体が50%をこえると透明性が低下する。さらにこれらと共重合可能なビニル系単量体が20%をこえると透明性が低下する。単量体混合物(a)中のメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの具体例としては、たとえばメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が2~8のメタクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。また、アクリル酸エステルの具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が1~8のアクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。これらのメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびア

クリル酸エステルは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。単量体混合物(a)中の、これらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。単量体混合物(a)を乳化重合して得られた(共)重合体(1段目重合体)0.1gを100mlのクロロホルムに溶解させ、30℃で測定した比粘度はとくに限定されるものではないが、好ましくは0.7~1.9、より好ましくは0.8~1.8、さらに好ましくは0.8~1.7、とくに好ましくは0.9~1.6である。前記比粘度が1.9をこえると発泡性、加工性が低下する傾向がある。単量体混合物(b)は、メタクリル酸メチル0~50%、好ましくは20~49%、さらに好ましくは30~45%と、メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれた少なくとも1種の単量体50~100%、好ましくは51~80%、さらに好ましくは55~70%と、これらと共重合可能なビニル系単量体0~20%、好ましくは0~10%、さらに好ましくは0~5%とからなる混合物である。単量体混合物(b)を、1段目重合体ラテックスの存在下で重合させて1段目重合体の外層に混合物(b)からの(共)重合体を設けることにより、前記加工性改良剤が塩化ビニル系樹脂に添加されたとき、ゲル化を促進し、未ゲル化物の発生を防ぐことができる。この結果、塩化ビニル系樹脂に効率よく粘性や弾性を付与することができる。単量体混合物(b)中のメタクリル酸メチルの割合が50%をこえると、良好なゲル化性が失われたり、未ゲル化物が発生しやすくなる。また、前記メタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれた少なくとも1種の単量体の割合が50%未満の場合も同様である。さらに、これらと共重合可能なビニル系単量体は必要であれば20%をこえない範囲で用いることができるが、できるだけ少量であることが好ましい。単量体混合物(b)中のメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルの具体例としては、たとえばメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が2~8のメタクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。また、アクリル酸エステルの具体例としては、たとえばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が1~8のアクリル酸アルキルエステルなどがあげられる。これらのメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中ではアクリル酸ブチルがガラス転移温度

の低い重合体が得られる点から好ましい。単量体混合物 (b) 中のこれらと共重合可能なビニル系単量体の具体例としては、たとえば、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニルやアクリロニトリルなどの不飽和ニトリルなどがあげられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の加工性改良剤を製造するのに使用する単量体混合物 (a) と単量体混合物 (b) との割合は、合計量が100部になるように単量体混合物 (a) 50~100部、好ましくは60~95部、さらに好ましくは65~90部、単量体混合物 (b) 0~50部、好ましくは5~40部、さらに好ましくは10~35部である。

【0020】単量体混合物 (a)、したがって1段目重合体が約50部未満では塩化ビニル系樹脂のゲル化性が充分改良されなくなる。また、単量体混合物 (b)、したがって単量体混合物 (b) からできる (共) 重合体の量が約50部をこえると、塩化ビニル系樹脂組成物にした場合のゲル化性、透明性が損なわれる。単量体混合物 (b) からの (共) 重合体は1段目重合体の外層に存在することでゲル化性、加工性を特異的に改善し、結果として本発明の加工性改良剤の添加効果を飛躍的に高効率化させることができる。本発明の加工性改良剤 (B) は、たとえば以下の方法で製造することができる。まず、単量体混合物 (a) を適当な媒体、乳化剤、重合開始剤および連鎖移動剤などの存在下で乳化重合させ、単量体混合物 (a) から1段目重合体ラテックスを得る。ついで、1段目重合体ラテックスに単量体混合物 (b) を順次添加して重合を行う。このように各々の混合物を逐次重合させることにより、1段目重合体が内層となり、単量体混合物 (b) からの (共) 重合体が外層となる2段重合体混合物が製造される。前記乳化重合で使用される分散媒体は、通常、水である。

【0021】前記乳化剤としては、公知のものが使用される。たとえば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、スルホコハク酸ジエステル塩などのアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの非イオン系界面活性剤などがあげられる。

【0022】前記重合開始剤としては、水溶性や油溶性の重合開始剤などが使用される。たとえば、通常の過硫酸塩などの無機重合開始剤、または有機過酸化物、アゾ化合物などを単独で用いてもよいが、これら開始剤化合物と亜硫酸塩、チオ硫酸塩、第一金属塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートなどを組み合わせ、レドックス系で用いてもよい。好ましい過硫酸塩としては、たとえば過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどがあげられ、また、好ましい有機過酸化物としては、たとえば α -ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、過酸化ベンゾ

イル、過酸化ラウロイルなどがあげられる。

【0023】前記連鎖移動剤としてはとくに限定はないが、たとえば α -ブチルメルカプタン、 α -デシルメルカプタン、 n -ブチルメルカプタン、 n -デシルメルカプタンなどが使用され得る。比粘度はモノマーと開始剤の比率あるいはメルカプタンなどが使用され得る。

【0024】前記乳化重合反応時の温度や時間などにもとくに限定はなく、使用目的に応じて所望の比粘度、粒子径になるように適宜調整すればよい。

【0025】単量体混合物 (b) の添加にあたっては、前段の重合が完結していることを確認して添加することにより、前段の単量体混合物 (a) と混合することなく、各段の重合を行うことができる。

【0026】このようにして得られる2段重合体混合物ラテックスは平均粒子径100~3000Å、好ましくは100~2000Åであり、通常の電解質の添加による塩析、凝析や熱風中に噴霧、乾燥させることにより、ラテックスから取り出される。必要に応じて、通常の方法により洗浄、脱水、乾燥などが行われる。

【0027】得られた2段重合体混合物は、0.1gを100mlのクロロホルムに溶解させ、30℃で測定した比粘度が、とくに限定されるものではないが、好ましくは0.5~1.7、より好ましくは0.6~1.6、さらに好ましくは0.7~1.5である。前記比粘度が1.7をこえると発泡性、加工性が低下する傾向がある。

【0028】また、得られた2段重合体混合物は、通常、平均粒子径が30~300 μ mの白色粉末状のものが、加工性改良剤として塩化ビニル系樹脂に添加される。

【0029】本発明の加工性改良剤は、通常の方法にしたがって塩化ビニル系樹脂に混合することにより、本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物が製造される。

【0030】前記加工性改良剤の添加量は、前記塩化ビニル系樹脂100部に対して、0.5~30部、好ましくは5~25部、さらに好ましくは8~25部である。加工性改良剤の添加量が0.5部未満の場合、加工性改良剤を添加する効果が充分得られなくなり、30部をこえると塩化ビニル系樹脂の優れた機械的特性が損なわれる。

【0031】本発明で発泡剤 (C) として使用される加熱することにより水蒸気を発生する物質としては、結晶水を持つ無機物質、加熱分解することにより水蒸気を生成する無機物質、吸水性樹脂などが挙げられる。

【0032】前記結晶水を持つ無機物質としては、ゼオライト、硫酸亜鉛、アルミナホワイト、硫酸アルミニウム、ケイ酸アルミニウム、アンモニウムミョウバン、亜硫酸ソーダ、硝酸カルシウム、石膏、カリウムミョウバン、タングステン酸アンモニウム、硫酸第一鉄、塩化第一鉄、黄血ソーダ、四ホウ酸ナトリウム、塩化マグネシ

ウム、水酸化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン、次亜リン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、オキシ塩化ジルコニウム、ハイドロタルサイト等がある。

【0033】前記加熱分解することにより水蒸気を生成する無機物質としては、ホウ酸、水酸化アルミニウム、水酸化スズなどが挙げられる。

【0034】前記吸水性樹脂としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリヒドロキシエチルメタクリレート等がある。

【0035】これら加熱することにより水蒸気を発生する物質は単独または2種以上を混合して使用され得る。なかでも、ホウ酸、ゼオライト、水酸化スズ等が発泡効率、コストの面から好ましい。前記加熱することにより水蒸気を発生する物質の添加量は、その目的に応じ、とくに限定されるものではないが、通常、前記塩化ビニル系樹脂100部に対して、0.5～30部、好ましくは1～25部、さらに好ましくは1～20部である。加熱することにより水蒸気を発生する物質の添加量が0.5部未満の場合、充分な発泡倍率の成形体が得られず、30部をこえると均一な発泡成形体が得られにくい。また、前記加工性改良剤の添加量にあわせて前記加熱することにより水蒸気を発生する物質の添加量を变量してもよく、たとえば、前記塩化ビニル系樹脂100部に対して、加工性改良剤10部の場合には加熱することにより水蒸気を発生する物質1～15部、また、加工性改良剤20部の場合には加熱することにより水蒸気を発生する物質2～20部添加するのが好ましい。また本発明で発泡剤(C)として使用される熱分解型発泡剤としては、熱分解型無機発泡剤および熱分解型有機発泡剤がある。前記熱分解型無機発泡剤の例としては、たとえば重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウムなどが挙げられる。また、前記熱分解型有機発泡剤としては、たとえばN,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N,N'-ジメチルー N,N'-ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジドなどのスルホンヒドラジド化合物などがあげられる。これらは単独または2種以上を混合して使用され得る。なかでも、重炭酸ナトリウム、アゾジカルボンアミドが発泡効率、コストの面から好ましい。前記熱分解型発泡剤の添加量は、その目的に応じ、とくに限定されるものではないが、通常、前記塩化ビニル系樹脂100部に対して、0～20部、好ましくは0～15部、さらに好ましくは0～12部である。熱分解型発泡剤の添加量が20部をこえると、均一な発泡成形体が得られにくい。本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物には、必要に応じて安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤など

のほかの添加剤を単独または2種以上を組み合わせる添加してもよい。本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物の製造方法にはとくに限定はない。たとえば前記塩化ビニル系樹脂、加工性改良剤、加熱することにより水蒸気を発生する物質、熱分解型発泡剤およびほかの添加剤などを混合後、適した温度で単軸、2軸押出機などのような熔融混練機により熔融混練する方法などにより製造することができる。本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物の成形加工法はとくに限定されるものではなく、一般に用いられている成形法、たとえば押出成形法などが適用できる。

【0036】

【実施例】以下、実施例および比較例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】なお、実施例および比較例で用いた評価方法を以下にまとめて示す。

(1段目重合体および2段重合体混合物(加工性改良剤)の比粘度の測定) 重合体試料0.1gを100mlのクロロホルムに溶解させ、30℃の水浴中で一定温度に保ったユーベロード型粘度計を用いて測定した。

(発泡倍率の測定) 得られたパウダーコンパウンド(塩化ビニル系樹脂組成物非発泡成形体)の比重を測定したのち、東洋精機(株)製ラボプラスミル付属の小型単軸押出機で成形し、得られた丸棒状発泡成形体(塩化ビニル系樹脂組成物の発泡成形体)の比重を測定し、その測定値をもとに次式により発泡倍率を算出した。

【0038】発泡倍率 = (塩化ビニル系樹脂組成物非発泡成形体の比重) / (塩化ビニル系樹脂組成物の発泡成形体の比重)

なお、押出機仕様および成形条件を以下に示す。

【0039】押出機仕様

スクリー: $L/D = 20$ 、圧縮比 = 2:7、回転数 = 30rpm

ダイス: 直径 = 5mm、ランド = 20mm

成形条件

成型温度: C1 = 170℃、C2 = 175℃、C3 = 180℃、ダイス = 185℃

(重合転化率の測定) 次式により重合転化率を算出した。

【0040】重合転化率(%) = (重合生成量/単量体仕込み量) × 100

(ラテックス平均粒子径の測定) 得られたラテックスについて、日立製作所(株)製のU-2000スペクトロフォトメーターを使用して546nmの波長の光散乱を用いて平均粒子径を測定した。

(セル形態の評価) 得られた成形体のセル形態については、外観性を目視観察し、以下の基準で評価した。

【0041】○: セル構造が均一であり、外観がすぐれているもの。

【0042】

△：破壊されたセルが散在しているもの。

×：大部分のセルが潰れてしまっており、外観がわるいもの。

【0043】実施例1

攪拌機付き8リットル反応器に乳化剤としてあらかじめ水に溶解したジオクチルスルホコハク酸ソーダ0.7部を入れ、さらに以後加える副原料に含まれる水量もあわせて水の全量を200部となるように水を加えた。前記反応器内の気相部および液相部にチッ素を流通させることにより空間部および水中の酸素を除去したのち、攪拌しながら内容物を70℃に昇温した。つぎに前記反応器にメタクリル酸メチル（以下、MMAという）60部、アクリル酸ブチル（以下、BAという）20部よりなる1段目単量体混合物を一括追加し、ついで開始剤として過硫酸カリウム0.005部を添加したのち、1時間攪拌を続け、重合を実質的に完結させた。そののち、MMA6部およびBA14部からなる2段目単量体混合物を1時間あたり約30部の速度で滴下した。滴下終了後、内容物を90分間、70℃に保ち、そののち冷却して、ラテックスを得、平均粒子径を測定した。結果を表1に示す。また、このときの重合転化率は99.5%であった。得られたラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた2段重合体混合物の脱水ケーキを2段重合体混合物の重量と同量程度の水で水洗し、平行流乾燥機により50℃、15時間の条件で乾燥させて白色粉末状の2段重合体試料(1)を得た。得られた重合体試料(1)の比粘度を測定した。結果を表1

に示す。

【0044】つぎに、ポリ塩化ビニル（鐘淵化学工業（株）製、カネビニールS-1007、平均重合度680）100部に前記重合体試料(1)10.0部、炭酸カルシウム6.0部、酸化チタン2.0部、オクチルスズメルカプト系安定剤（日東化成社製、TVS#8831）2.0部、ステアリン酸カルシウム0.6部、ヒドロキシステアリン酸（ヘンケル社製、LOXIOLG-21）0.1部、脂肪酸アルコール二塩基性エステル0.9（ヘンケル社製、LOXIOLG-60）0.9部、およびポリエチレンワックス（アライドケミカル社製、ACPE-617A）0.6部をヘンシェルミキサーにて混合し、内温110℃まで昇温し、冷却したのち、さらにホウ酸4.0部を配合してパウダーコンパウンドを作製し、東洋精機（株）製ラボプラスミル付属の小型単軸押出機で成形し、得られた丸棒状発泡成形体についてセル形態を評価し、発泡倍率を測定した。結果を表1に示す。

【0045】実施例2～7および比較例1～3

表1に示した成分を表1に示した組成にしたがって、実施例1と同様にして重合体試料(2)～(10)をそれぞれ得、各特性値を測定した。また、得られた重合体試料(2)～(10)を用いて、それぞれ実施例1と同様にしてポリ塩化ビニルと配合し、丸棒状発泡成形体を得、前記評価を行ない、それぞれ実施例2～7および比較例1～3とした。結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

| 実施例番号 | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|----------------|----------|-----|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 重合体試料番号 | | | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) | (8) | (9) | (10) |
| 組成 (部) | 1 段目混合物 | MMA | 6 0 | 6 5 | 6 5 | 6 8 | 6 5 | 7 0 | 7 5 | 2 4 | 3 2 | 4 8 |
| | | BMA | — | — | 1 0 | — | — | — | — | — | — | — |
| | | BA | 2 0 | 1 0 | — | — | — | 4 | — | 5 6 | 4 8 | — |
| | | EA | — | — | — | 1 2 | 5 | — | — | — | — | 1 2 |
| | | AN | — | 5 | — | — | 1 0 | — | 5 | — | — | — |
| | | S t | — | — | 5 | — | — | 6 | — | — | — | 2 0 |
| | 2 段目混合物 | MMA | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| | | BA | 1 4 | 1 4 | 1 4 | 1 4 | 1 4 | 1 4 | 1 4 | 1 4 | 1 4 | 1 4 |
| 1 段目重合体の比粘度 | | | 1.11 | 1.13 | 1.12 | 1.12 | 1.11 | 1.11 | 1.06 | 1.11 | 1.12 | 1.03 |
| 2 段重合体混合物の比粘度 | | | 0.80 | 0.84 | 0.80 | 0.80 | 0.81 | 0.82 | 0.79 | 0.80 | 0.82 | 0.80 |
| ラテックス平均粒子径 (Å) | | | 1600 | 1600 | 1500 | 1600 | 1700 | 1500 | 1600 | 1600 | 1600 | 1700 |
| 発泡性 | 発泡倍率 (倍) | | 10.0 | 9.1 | 9.1 | 10.6 | 8.0 | 8.0 | 7.4 | 2.2 | 2.4 | 2.5 |
| | セル形態 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |

表1の結果より、重合体試料(1)～(7)を用いると、良好な発泡性を有した組成物が得られるが、メタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステルやアクリル酸エステルやこれらと共重合可能なビニル系単量体の割合を本発明の範囲をこえて高くした単量体混合物(a)相

当物を用いた重合体試料(8)～(10)を用いた場合には、充分な発泡性が得られない。

【0047】実施例8～12および比較例4～6

表2に示した組成にしたがって、実施例1と同様にして重合体試料(11)～(18)を得た。

【0048】得られた重合体試料を用いて、前記と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

【0049】

【表2】

| 実施例番号 | | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 比較例 4 | 比較例 5 | 比較例 6 |
|----------------|----------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|
| 重合体試料番号 | | | (11) | (12) | (13) | (14) | (15) | (16) | (17) | (18) |
| 組成 (部) | 1 段目混合物 | MMA | 68 | 68 | 68 | 68 | 68 | 68 | 68 | 68 |
| | | BA | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| | 2 段目混合物 | MMA | 8 | 8 | 5 | 5 | 2 | 16 | 18 | 12 |
| | | BMA | 2 | 2 | — | — | — | 4 | 2 | — |
| | | BA | 10 | 8 | 13 | 13 | 15 | — | — | — |
| | | EA | — | 2 | — | — | 3 | — | — | — |
| | | AN | — | — | 2 | — | — | — | — | 3 |
| | | St | — | — | — | 2 | — | — | — | 5 |
| 1 段目重合体の比粘度 | | 1.12 | 1.12 | 1.13 | 1.13 | 1.07 | 1.12 | 1.13 | 1.09 | |
| 2 段重合体混合物の比粘度 | | 0.84 | 0.82 | 0.83 | 0.85 | 0.78 | 0.80 | 0.82 | 0.78 | |
| ラテックス平均粒子径 (Å) | | 1500 | 1500 | 1500 | 1500 | 1500 | 1500 | 1500 | 1500 | |
| 発泡性 | 発泡倍率 (倍) | | 10.8 | 10.0 | 9.3 | 10.0 | 7.4 | 2.7 | 2.5 | 2.2 |
| | セル形態 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ | △ |

表2の結果より、重合体試料(11)～(15)のように単量体混合物(b)の組成が本発明の範囲内である場合には、良好な発泡性を有する組成物が得られることがわかる。一方、組成が本発明の範囲外である単量体混合物(b)相当物を用いた重合体試料(16)～(18)を用いた場合には、発泡性が低下することがわかる。

【0050】実施例13～16および比較例7、8

表3に示した組成にしたがって、実施例1と同様にして重合体試料(19)～(24)を得た。

【0051】得られた重合体試料について、前記と同様の評価を行った。結果を表3に示す。

【0052】

【表3】

| 実施例番号 | | | 1 3 | 1 4 | 1 5 | 1 6 | 比較例 7 | 比較例 8 |
|----------------|----------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 重合体試料番号 | | | (1 9) | (2 0) | (2 1) | (2 2) | (2 3) | (2 4) |
| 組成 (部) | 1 段目混合物 | MMA | 5 1 | 6 0 | 6 8 | 7 7 | 3 2 | 2 4 |
| | | BA | 9 | 1 0 | 1 2 | 1 3 | 8 | 6 |
| | 2 段目混合物 | MMA | 1 2 | 9 | 6 | 3 | 1 8 | 2 1 |
| | | BA | 2 8 | 2 1 | 1 4 | 7 | 4 2 | 4 9 |
| 1 段目重合体の比粘度 | | | 1.23 | 1.18 | 1.12 | 1.06 | 1.35 | 1.42 |
| 2 段重合体混合物の比粘度 | | | 0.80 | 0.79 | 0.84 | 0.82 | 0.80 | 0.82 |
| ラテックス平均粒子径 (Å) | | | 1500 | 1500 | 1600 | 1600 | 1600 | 1600 |
| 発泡性 | 発泡倍率 (倍) | | 6.4 | 7.4 | 9.8 | 7.4 | 2.9 | 2.4 |
| | セル形態 | | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |

表3の結果より、重合体試料(19)～(22)のように、単量体混合物(a)の量が本発明の範囲内である場合には、良好な発泡性を有する組成物が得られることがわかる。一方、単量体混合物(a)の量が本発明の範囲より少量である重合体試料(23)、(24)を用いた場合には、発泡性が充分でないことがわかる。

【0053】実施例17～20

表4に示した組成にしたがって実施例と同様にして試料(25)～(28)を得た。

【0054】

【表4】

| | | | | | | |
|---------------|---------|-----|------|------|-------|-------|
| 実施例番号 | | | 17 | 18 | 19 | 20 |
| 重合体試料番号 | | | (25) | (26) | (27) | (28) |
| 組成(部) | 1 段目混合物 | MMA | 68 | 68 | 68 | 68 |
| | | BA | 12 | 12 | 12 | 12 |
| | 2 段目混合物 | MMA | 6 | 6 | 6 | 6 |
| | | BA | 14 | 14 | 14 | 14 |
| 開始剤量(部) | | | 0.05 | 0.01 | 0.005 | 0.001 |
| 乳化剤量(部) | | | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 1 段目重合体の比粘度 | | | 0.92 | 1.01 | 1.14 | 1.22 |
| 2 段重合体混合物の比粘度 | | | 0.63 | 0.73 | 0.88 | 1.09 |
| ラテックス平均粒子径(Å) | | | 1600 | 1500 | 1600 | 1600 |
| 発泡性 | 発泡倍率(倍) | | 7.4 | 10.0 | 11.3 | 12.4 |
| | セル形態 | | ○ | ○ | ○ | ○ |

得られた重合体試料について、前記評価を行った。結果を表4に示す。

実施例21～24および比較例9、10

実施例20で用いた重合体試料(28)の塩化ビニル樹脂への配合部数をかえた場合の発泡性の違いについて評価するために、実施例20で用いた重合体試料(28)のポリ塩化ビニル100部に対する配合部数を10.0部のかわりに表2に記載の配合部数にし、発泡剤として

ホウ酸の配合部数を4.0部のかわりに表5に記載の配合部数にし、そのほかは実施例20と同様にして成形体を得、発泡性を評価した。結果を表5に示す。ただし、比較例10の場合には、組成物の不均一性が増して、発泡性を評価するのに適した成形体を得ることができなかった。

【0055】

【表5】

| | | | | | | | |
|------------|---------|------|------|------|------|------|-------|
| 実施例番号 | | 21 | 22 | 23 | 24 | 比較例9 | 比較例10 |
| 重合体試料番号 | | (28) | (28) | (28) | (28) | (28) | (28) |
| 重合体試料部数(部) | | 6 | 8 | 15 | 20 | 3 | 40 |
| 発泡剤部数(部) | | 2 | 3 | 5 | 6 | 0.3 | 6 |
| 発泡性 | 発泡倍率(倍) | 6.8 | 10.0 | 13.1 | 15.4 | 3.2 | — |
| | セル形態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | — |

表5の結果より、本発明の範囲で重合体試料(28)を配合した組成物は、良好な発泡性を示しているが、比較例9のように本発明の範囲をこえて配合部数を減らした場合には、十分な発泡性が得られないことがわかる。

【0056】実施例25～28および比較例11～14発泡剤の種類および配合部数をかえた場合の発泡性の違いについて評価するために、実施例20で用いた重合体試料(28)のポリ塩化ビニル100部に対する配合部

数を10.0部とし、発泡剤の種類および配合部数を表6に記載のとおりにかえたほかは実施例20と同様にして成形体を得、発泡性の評価を行った。結果を表6に示す。

【0057】なお、表中SBCは重炭酸ナトリウム、ADCAはアゾジカーボンアミドを示す。

【0058】

【表6】

| | | | | | | | | | |
|----------|---------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 実施例番号 | | 25 | 26 | 27 | 28 | 比較例11 | 比較例12 | 比較例13 | 比較例14 |
| 重合体試料番号 | | (28) | (28) | (28) | (28) | (28) | (28) | (28) | (28) |
| 発泡剤種 | | ホウ酸 | ホウ酸 | ホウ酸 | ゼオライト | ホウ酸 | ホウ酸 | ADCA | ADCA |
| 発泡剤部数(部) | | 5 | 6 | 8 | 5 | 1.5 | 3.2 | 2 | 5 |
| 発泡性 | 発泡倍率(倍) | 11.5 | 11.8 | 11.4 | 6.8 | 4.2 | 2.4 | 3.2 | 2.4 |
| | セル形態 | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | × | ○ | × |

表6の結果より、本発明の範囲内で加熱することにより水蒸気を発生する物質を配合した組成物は、良好な発泡性を有しているが、比較例11、12のように本発明の範囲をこえて配合部数を減らす、または増やして使用した場合には十分な発泡性が得られないことがわかる。ま

た、比較例13、14のように発泡剤として熱分解型有機発泡剤を単独で使用した場合にも十分な発泡性が得られないことがわかる。

【0059】実施例29～33および比較例15

発泡剤として加熱することにより水蒸気を発生する物質

とともに配合される熱分解型発泡剤の種類および配合部数をかえた場合の発泡性の違いについて評価するため、実施例20で用いた重合体試料(28)のポリ塩化ビニル100部に対する配合部数を10.0部とし、発泡剤の種類および配合部数を表7に記載のとおりにかえ

たほかは実施例20と同様にして成形体を得、発泡性の評価を行った。結果を表7に示す。

【0060】

【表7】

| | | | | | | | |
|----------|---------|------|------|------|-------|-------|-----|
| 実施例番号 | 29 | 30 | 31 | 32 | 33 | 比較例15 | |
| 重合体試料番号 | (28) | (28) | (28) | (28) | (28) | (28) | |
| 水を発生する物質 | ホウ酸 | ホウ酸 | ホウ酸 | ホウ酸 | ゼオライト | ホウ酸 | |
| 添加部数(部) | 4 | 4 | 4 | 4 | 5 | 15 | |
| 熱分解型発泡剤種 | SBC | SBC | ADCA | ADCA | ADCA | SBC | |
| 添加部数(部) | 4 | 10 | 2 | 2.5 | 1.5 | 22 | |
| 発泡性 | 発泡倍率(倍) | 12.5 | 14.2 | 12.5 | 12.8 | 7.8 | 3.4 |
| | セル形態 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |

表7の結果より、本発明の範囲内で熱分解型発泡剤を配合した組成物は、良好な発泡性を有しているが、比較例15のように本発明の範囲をこえて配合部数を増やして使用した場合には十分な発泡性が得られないことがわかる。

【0061】

【発明の効果】本発明の発泡性塩化ビニル系樹脂組成物は、塩化ビニル系樹脂と特定の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体と加熱することにより水蒸気を発生する物質とを使用し、該(メタ)アクリル酸エステル系共重合体はメタクリル酸メチル50～100重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる単量体0～50重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%と

からなる単量体混合物(A)50～100重量部を乳化重合して得られる(共)重合体のラテックスの存在下で、メタクリル酸メチル0～50重量%とメタクリル酸メチルを除くメタクリル酸エステルおよびアクリル酸エステルの中から選ばれる少なくとも1種の単量体50～100重量%とこれらと共重合可能なビニル系単量体0～20重量%とからなる単量体混合物(B)0～50重量部を合計量が100重量部となるように添加、重合して得られる重合体混合物であることを特徴とする(メタ)アクリル酸エステル系共重合体という特定の範囲内にあるものを特定量使用したものであるため、5～10倍以上という高倍率の発泡成形体を得られ、かつ、セル形態が良好である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F074 AA23 AA35 AA36 AG20 BA03
BA04 BA08 BA13 BA14 BA16
BA17 BA18 BA29 CA22 CC04X
CC22X CC32Y DA02
4J002 BD041 BD051 BD071 BD081
BD091 BE024 BG014 BG042
BG043 BG052 BG053 BG062
BG063 BG074 DD066 DD076
DE076 DE096 DE146 DE226
DE256 DE276 DF006 DF036
DG046 DG056 DH036 DJ006
DJ036 DK006 EQ016 EQ026
ES006 FD010 FD020 FD030
FD090 FD170 FD324 FD326
GL00